

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-040948

(43)Date of publication of application : 13.02.1998

(51)Int.Cl.

H01M 10/26

H01M 2/16

H01M 4/32

(21)Application number : 08-214383

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB
INC

(22)Date of filing : 24.07.1996

(72)Inventor : OYA YUTAKA
MORISHITA SHINYA
TOWATA SHINICHI
ABE KATSUJI

(54) CHARGING CHARACTERISTIC IMPROVING AGENT AND ALKALINE BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a charging characteristic improving agent by which charging receiving performance of a nickel positive electrode can be improved, and an alkaline battery which can exhibit excellent charging receiving performance and a battery characteristic.

SOLUTION: In a charging characteristic improving agent to improve a charging characteristic of an alkaline battery, the charging characteristic improving agent has one kind or two or more kinds of oxides or hydroxides selected from a group of Sr, Sc, lanthanoid, Al, Ga, Ti, Zr, Nb, Bi and Ir. The charging characteristic improving agent is added to either of electrolyte to flow electricity between a nickel positive electrode and a negative electrode when the nickel positive electrode, the negative electrode and a salute dissociate in an ionic shape or a separator arranged between the nickel positive electrode and the negative electrode.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the charge property amelioration agent characterized by being a charge property amelioration agent for raising the charge property of an alkaline cell, and this charge property amelioration agent having one sort or two sorts or more of the oxides or hydroxides which are chosen from Sr, Sc, a lanthanoids, and the group of aluminum, Ga, Ti, Zr, Nb, Bi, and Ir.

[Claim 2] In claim 1 the above-mentioned charge property amelioration agent Sr (OH)₂, Sc₂O₃, Yb₂O₃, CeO₂, aluminum₂O₃, Ga₂O₃, TiO₂, ZrO₂, Nb₂O₅, Bi₂O₃, and IrO₂ The charge property amelioration agent characterized by being one sort chosen from a ** group, or two sorts or more.

[Claim 3] Setting to claim 1, the above-mentioned charge property amelioration agent is Sr (OH)₂, Sc₂O₃, Yb₂O₃, CeO₂, Ga₂O₃, and TiO₂. Charge property amelioration agent characterized by being one sort chosen from a group, or two sorts or more.

[Claim 4] It is the alkaline cell characterized by the thing of the above-mentioned nickel positive electrode, a negative electrode, the electrolytic solution, or a separator for which either at least has the above-mentioned charge property amelioration agent of claim 1 in the alkaline cell which consists of a nickel positive electrode, a negative electrode, the electrolytic solution that passes the electrical and electric equipment between the above-mentioned nickel positive electrode and the above-mentioned negative electrode when a solute dissociates in ion, a separator formed between the above-mentioned nickel positive electrode and the above-mentioned negative electrode, and a case which contains these.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the alkaline cell using the charge property amelioration agent which can raise the charge acceptance nature of a nickel positive electrode especially, and a charge property amelioration agent about the charge property amelioration agent of an alkaline cell which prepared the nickel positive electrode.

[0002]

[Description of the Prior Art] Utilization of a nickel-MH cell is advanced as a high performance cell suitable for the earth environment replaced with a nickel-Cd cell. This is nickel (OH)₂ as a positive electrode. The hydrogen storing metal alloy which does not contain harmful Cd is used for the negative electrode using the active material made into the base. The hydroxide of nickel shows a reversible oxidation reduction reaction as shown in an alkali water solution at drawing 5. Since the oxidation reduction potential of this reaction shows the high value near the potential which oxygen generates, it can manufacture the positive electrode of an alkali rechargeable battery using a nickel hydroxide.

[0003] This nickel hydroxide is obtained by making it counteract, making nickel salt water solutions, such as nickel nitrate and a nickel sulfate, and alkali-metal hydroxides, such as a sodium hydroxide, stir (JP,2-6340,A). Thus, boosting charge and high current discharge are possible for the obtained nickel positive electrode, and it is promising using the advantage as power sources OA machine dexterity, the object for cordless devices, for electric vehicles, etc. [0004]

[Problem(s) to be Solved] However, there was a problem that oxygen occurred at the time of overcharge in the above-mentioned nickel positive electrode. That is, as shown in drawing 5, at the time of charge, the charge potential of a nickel positive electrode becomes high, and it approaches with the high potential which water decomposes and oxygen may generate. Therefore, oxygen occurs from on a nickel positive electrode at the time of overcharge. The generated oxygen oxidizes a separator and a negative electrode and raises the internal pressure of a cell. Moreover, if a cell becomes an elevated temperature, while charge potential will rise, overlapping oxygen evolution potential and charging efficiency's falling, oxygen occurs and the internal pressure of a cell rises.

[0005] In order to solve this problem, controlling an oxygen evolution reaction and controlling an oxygen evolution reaction by adding the compound which contains Y, In, Sb, Ba, and Be in a nickel oxide to JP,6-103973,A, and manufacturing a nickel positive electrode are proposed by making Cd, Zn, Co, etc. dissolve to nickel positive active material at JP,5-21064,A. However, an oxygen yield could not fully be stopped at the time of elevated-temperature charge, and, still, these approaches could be enough for the improvement of a charge property.

[0006] Moreover, in order to improve the charge acceptance nature in the elevated temperature of a nickel positive electrode, while dissolving Co to nickel positive active material, in order to carry out densification of this solid solution, manufacturing from an ammine complex is proposed by JP,2-109261,A from the nitrate in the hydroxide of nickel and Co. However, by this approach, AMMONIUM ion remains into the generated hydroxide and there is a problem that it induces a self-discharge reaction.

[0007] This invention tends to offer the alkaline cell which can demonstrate the charge property amelioration agent which can raise the charge acceptance nature of a nickel positive electrode, the outstanding charge acceptance nature, and a cell property in view of this conventional trouble.

[0008]

[Means for Solving the Problem] Invention of claim 1 is a charge property amelioration agent for raising the charge property of an alkaline cell, and this charge property amelioration agent is a charge property amelioration agent characterized by having one sort or two sorts or more of the oxides or hydroxides which are chosen from Sr, Sc, a lanthanoids, and the group of aluminum, Ga, Ti, Zr, Nb, Bi, and Ir.

[0009] An operation and effectiveness of the above-mentioned charge property amelioration agent are explained. The charge acceptance nature of a nickel positive electrode can be raised by adding the above-mentioned charge property amelioration agent to the fuel cell subsystem which consists of the positive electrode, the negative electrode, the separator, or the electrolytic solution of an alkaline cell. Although the mechanism which can explain the detail of an operation of the above-mentioned charge property amelioration agent is not clear, from a charge property amelioration agent to Sr (strontium) The configuration element which consists of Sc (scandium), a lanthanoids, aluminum (aluminum), Ga (gallium), Ti (titanium), Zr (zirconium), Nb (niobium) and Bi (bismuth), or Ir (iridium) carries out minute amount elution. It sticks to the

front face of a nickel positive electrode, and it is thought that generating of oxygen is controlled.

[0010] Moreover, the above-mentioned configuration element sticks to a nickel positive-electrode front face, and forms the high coat of electronic conduction nature. Therefore, a cell property can be raised by adding the above-mentioned charge property amelioration agent to the above-mentioned fuel cell subsystem of an alkaline cell. In addition, as the above-mentioned lanthanoids, there are Ce (cerium), Yb (ytterbium), etc., for example.

[0011] Next, a charge property amelioration agent is $\text{Sr}(\text{OH})_2$, Sc_2O_3 , Yb_2O_3 , CeO_2 , aluminum 2O_3 , Ga_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , Bi_2O_3 , and IrO_2 like invention of claim 2. It is desirable that it is one sort chosen from a group or two sorts or more. The reason is explained below.

[0012] $\text{Sr}_2(\text{OH})$ If it adds to the above-mentioned fuel cell subsystem, the overvoltage of the oxygen evolution on a nickel positive electrode will become large. Therefore, the oxygen yield on a nickel positive electrode can be controlled remarkably.

[0013] Sc_2O_3 , Yb_2O_3 , and CeO_2 Or IrO_2 If it adds to the above-mentioned fuel cell subsystem, it becomes large, and fully dissociates with the potential of a charge reaction, and the overvoltage of the oxygen evolution on a nickel positive electrode can control the oxygen yield on a nickel positive electrode remarkably. Especially, it is CeO_2 . If it attaches, since the charge reaction in a nickel positive electrode is promoted, charge acceptance nature improves.

[0014] aluminum 2O_3 or Ga_2O_3 If it adds to the above-mentioned fuel cell subsystem, since the charge reaction in a nickel positive electrode will be promoted, charge acceptance nature improves. Moreover, it becomes large, and fully dissociates with the potential of a charge reaction, and the overvoltage of the oxygen evolution on a nickel positive electrode can control the oxygen yield on a nickel positive electrode remarkably. Furthermore, discharge voltage becomes high in order that the potential of a discharge reaction may shift to **.

[0015] TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , or Bi_2O_3 If it adds to the above-mentioned fuel cell subsystem, the overvoltage of the oxygen evolution on a nickel positive electrode becomes large, and can control the oxygen yield on a nickel positive electrode remarkably. Especially, it is TiO_2 . Discharge voltage becomes high in order that the potential of a discharge reaction may shift to **, if it attaches.

[0016] Furthermore, the above-mentioned charge property amelioration agent is $\text{Sr}(\text{OH})_2$, Sc_2O_3 , Yb_2O_3 , CeO_2 , Ga_2O_3 , and TiO_2 like invention of claim 3. It is more desirable that it is one sort chosen from a group or two sorts or more. These have few oxygen yields of the charge last stage, and it is because it excels as a charge property amelioration agent of an alkaline cell.

[0017] In addition, powder, tabular [with large surface area], or the needlelike thing of the above-mentioned charge property amelioration agent is desirable. Thereby, out of a charge property amelioration agent, the above-mentioned configuration elements, such as Sr and Sc, become easy to be eluted, and generating of oxygen can be controlled remarkably. It is desirable that they are especially the fines of magnitude with a diameter of 0.2–20 micrometers.

[0018] Next, the electrolytic solution which passes the electrical and electric equipment between the above-mentioned nickel positive electrode and the above-mentioned negative electrode when a nickel positive electrode, a negative electrode, and a solute dissociate invention of claim 4 in ion, In the alkaline cell which consists of a separator formed between the above-mentioned nickel positive electrode and the above-mentioned negative electrode, and a case which contains these Either at least is an alkaline cell characterized by the thing of the above-mentioned nickel positive electrode, a negative electrode, the electrolytic solution, or a separator for which it has the above-mentioned charge property amelioration agent of claim 1.

[0019] In this case, the above-mentioned alkaline cell comes to add a charge property amelioration agent to the fuel cell subsystem which consists of a nickel positive electrode, a negative electrode, a separator, or the electrolytic solution. Therefore, it excels in the charge acceptance nature and the cell property of a nickel positive electrode. It is desirable in the above-mentioned fuel cell subsystem to make the electrolytic solution or a nickel positive electrode contain a charge property amelioration agent. Thereby, a charge property amelioration agent can be made to act effectively especially.

[0020] As for the content of the above-mentioned charge property amelioration agent, it is

desirable that it is 0.5 – 2.0 % of the weight. There is a possibility that the charge acceptance nature and the cell property of a nickel positive electrode may fall in less than 0.5% of the weight of a case. On the other hand, in exceeding 2.0 % of the weight, there is a possibility of being in the uneven mixed state, without a charge property amelioration agent dissolving completely.

[0021] next, as an approach of manufacturing the above-mentioned alkaline cell For example, a nickel positive electrode, a negative electrode, and the electrolytic solution that passes the electrical and electric equipment between the above-mentioned nickel positive electrode and the above-mentioned negative electrode when a solute dissociates in ion, In the approach of manufacturing the alkaline cell which consists of a separator formed between the above-mentioned nickel positive electrode and the above-mentioned negative electrode, and a case which contains these There is the manufacture approach of the alkaline cell characterized by the thing of the above-mentioned nickel positive electrode, a negative electrode, the electrolytic solution, or a separator for which the above-mentioned charge property amelioration agent of claim 1 is added in either at least.

[0022] According to the manufacture approach of the above-mentioned alkaline cell, the alkaline cell which has the outstanding property can be manufactured like the above. In adding the above-mentioned charge property amelioration agent to a nickel positive electrode or a negative electrode, it applies to the charge collector of a nickel positive electrode or a negative electrode, or applies to the front face of a nickel positive electrode or a negative electrode. In adding the above-mentioned charge property amelioration agent to a separator, the sinking-in method, an ultrasonic wave method, etc. are used.

[0023]

[Embodiment of the Invention] The alkaline cell concerning the example of an operation gestalt of this invention consists of a nickel positive electrode, a negative electrode, the electrolytic solution that passes the electrical and electric equipment between a nickel positive electrode and a negative electrode when a solute dissociates in ion, and a separator formed between the nickel positive electrode and the negative electrode.

[0024] The electrolytic solution adds 2% of the weight of a charge property amelioration agent in the water solution containing 5 Ns KOH and 1-N LiOH. A charge property amelioration agent Sr (OH)₂ and 8H₂O (strontium hydroxide), Sc₂O₃ (scandium oxide) and CeO₂ (cerium oxide), Yb₂O₃ (oxidization ytterbium) and Ga₂O₃ (oxidization gallium), aluminum₂O₃ (aluminum oxide) and TiO₂ (titanium oxide), It is ZrO₂ (zirconium dioxide), Nb₂O₅ (niobium oxide), Bi₂O₃ (bisumuth oxide), and IrO₂ (oxidization iridium), and the alkaline cell which added and manufactured these to the electrolytic solution was made into samples E1-E11 at order.

[0025] In addition, the alkaline cell using the electrolytic solution which does not add the above-mentioned charge property amelioration agent for a comparison was made into the blank (sample C1). Moreover, the oxide (ZnO) of the zinc which the positive electrode was made to dissolve conventionally and was used instead of the above-mentioned charge property amelioration agent was added to the tales-doses electrolytic solution, and the alkaline cell using this was made into the example of a comparison (sample C2).

[0026] The electrochemistry system was formed by inserting the mercury oxide electrode which uses as two sheets at the cel which filled the various above-mentioned electrolytic solutions (40 degrees C), and uses the pure nickel plate (1cmx1cm) as a trial pole and a counter electrode as a reference electrode at a list. These electrodes are wired in potential SUIPA through a potentiostat, and it is potential width of face about a trial pole. – It was made to scan at the rate of 4mV in 1 second to a reference electrode in 0.4V–0.6V. And it was determined as the oxygen evolution current value, and it is as a result of [of the charge-and-discharge property of 8 cycle eye] measurement, and comparative evaluation of the current value at the time of 600mV was carried out. . In addition, the above-mentioned measuring method follows the cyclic voltammetry experiment approach.

[0027] The measurement result of the charge-and-discharge property of an alkaline cell (samples E1-E11, C1, C2) was shown in drawing 1 – drawing 4 . Drawing 1 showed the measurement result of samples E1-E4, and all took the current (mA) of the trial pole at the time of charge and discharge along the axis of ordinate, and it showed the electrical potential

difference (V) impressed to the trial pole at the axis of abscissa. And the curve (for example, curve 12 of a sample E1) shown above each measurement result shows oxidation reaction (charge reaction) of a nickel pole, and the downward curve (for example, curve 13 of a sample E1) shows the reduction reaction (discharge reaction) of a nickel pole. Moreover, "+" mark (for example, sign 11 of a sample E1) of each measurement result shows that the potential of a trial pole and the value of a current are 0 (zero point), and a curved right end (for example, sign 2 of a sample E1) shows the oxygen evolution current value at the time of impressing the electrical potential difference of +0.6V. And it means that charge acceptance nature is excellent, so that the value shown with a sign 2 is small (a sample E1 is compared with samples C1 and C2). This is the same also in drawing 2 - drawing 4. Moreover, samples E1-E7 and the oxygen evolution current value of C1 and C2 were shown in Table 1.

[0028] From these drawing and Table 1, the cell property in which all the alkaline cells (samples E1-E11) concerning this invention excelled the example of a comparison (sample C2) is accepted. Especially the samples E1-E7 shown in Table 1 have a small oxygen evolution current value in case the potential of a trial pole is 0.6V compared with the example of a comparison (sample C2), and it turns out that it excels as a charge property amelioration agent of a nickel positive electrode.

[0029]

[Table 1]

表 1

試料	充電特性改良剤	酸素発生電流値 (mA)
C 1	無添加 (ブランク)	0. 9 4
C 2	Z n O	0. 3 2
E 1	S r (OH) ₂ · 8 H ₂ O	0. 2 2
E 2	S c ₂ O ₃	0. 2 9
E 3	C e O ₂	0. 2 7
E 4	Y b ₂ O ₃	0. 2 9
E 5	G a ₂ O ₃	0. 2 5
E 7	T i O ₂	0. 1 8

[0030]

[Effect of the Invention] According to this invention, the alkaline cell which can demonstrate the charge property amelioration agent which can raise the charge acceptance nature of a nickel positive electrode, the outstanding charge acceptance nature, and a cell property can be offered.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The property Fig. in the example of an operation gestalt showing the cell property of an alkaline cell (samples E1-E4).

[Drawing 2] The property Fig. in the example of an operation gestalt showing the cell property of an alkaline cell (samples E5-E7).

[Drawing 3] The property Fig. in the example of an operation gestalt showing the cell property of an alkaline cell (samples E8-E10).

[Drawing 4] The property Fig. in the example of an operation gestalt showing the cell property of an alkaline cell (samples E11, C1, and C2).

[Drawing 5] The explanatory view showing the oxidation reduction reaction of an alkaline cell.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

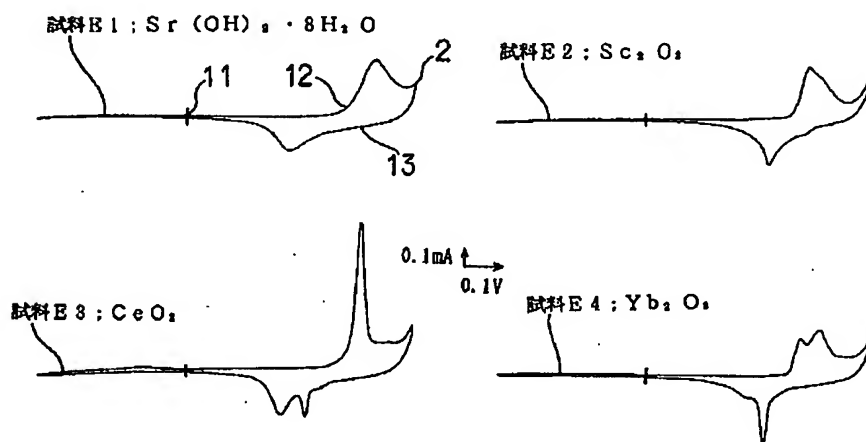
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

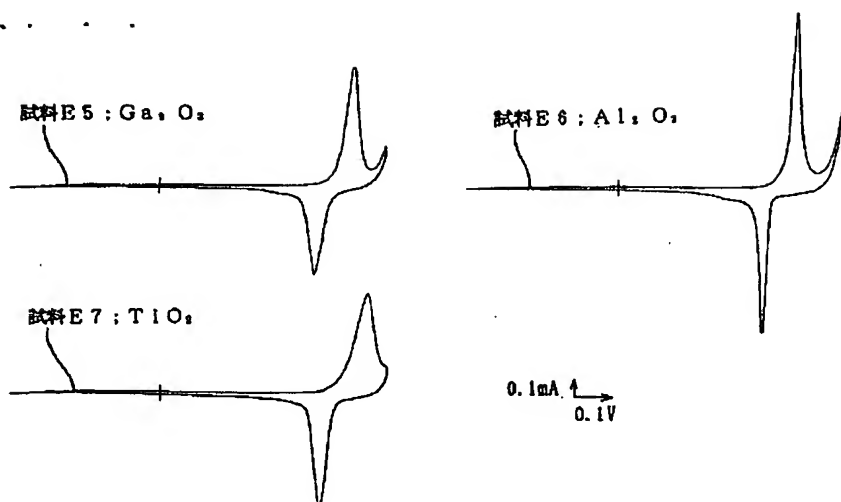
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

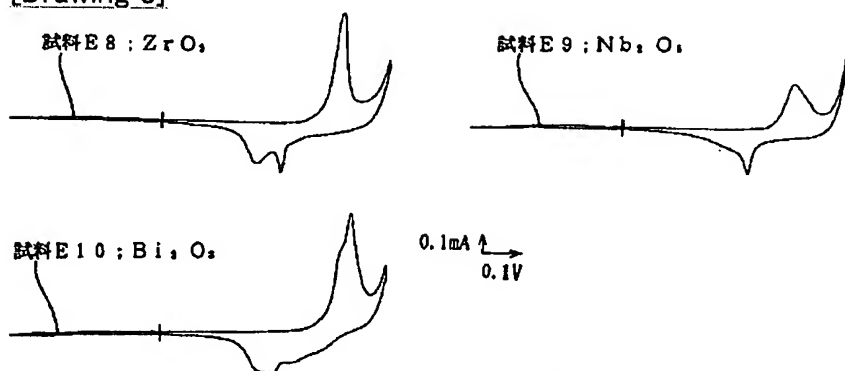
[Drawing 1]



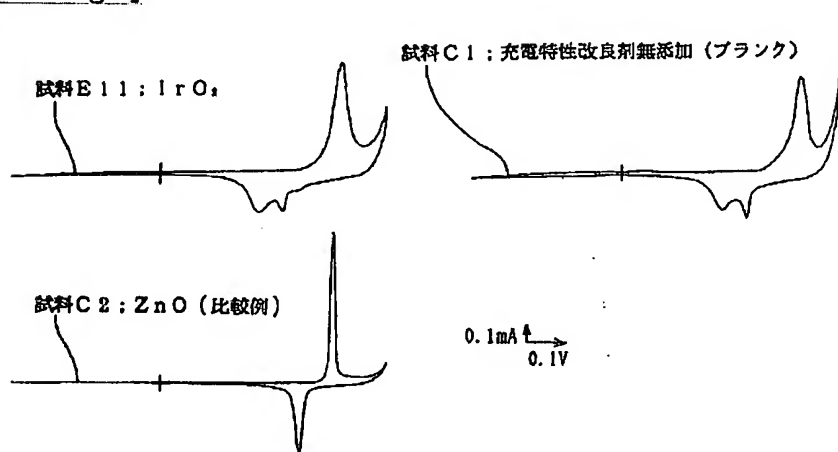
[Drawing 2]



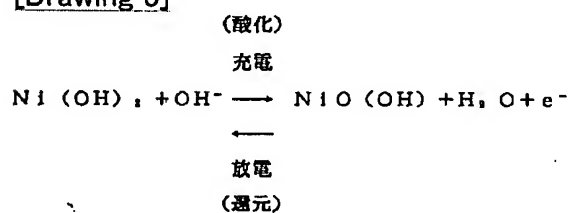
[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Drawing 5]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-40948

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月13日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/26			H 0 1 M 10/26	
2/16			2/16	Z
4/32			4/32	

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-214383

(22) 出願日 平成8年(1996) 7月24日

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(72) 発明者 大矢 豊

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 森下 真也

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 高橋 祥泰

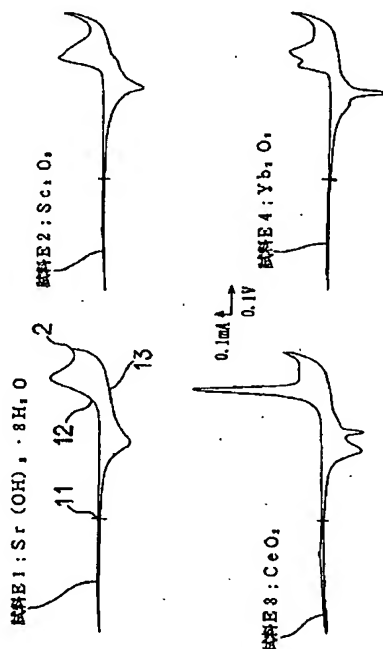
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 充電特性改良剤、及びアルカリ電池

(57) 【要約】

【課題】 ニッケル正極の充電受入れ性を向上させることができる充電特性改良剤、及び優れた充電受入れ性及び電池特性を発揮することができるアルカリ電池を提供する。

【解決手段】 アルカリ電池の充電特性を向上させる充電特性改良剤であって、該充電特性改良剤は、Sr、Sc、ランタノイド、Al、Ga、Ti、Zr、Nb、Bi、及びIrのグループから選ばれる1種又は2種以上の酸化物もしくは水酸化物を有する。充電特性改良剤は、ニッケル正極、負極、溶質がイオンのに解離することによりニッケル正極と負極との間に電気を流す電解液、またはニッケル正極及び負極の間に設けたセパレータのいずれかに添加される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ電池の充電特性を向上させるための充電特性改良剤であって、該充電特性改良剤は、Sr, Sc, ランタノイド, Al, Ga, Ti, Zr, Nb, Bi, 及びIrのグループから選ばれる1種又は2種以上の酸化物もしくは水酸化物を有することを特徴とする充電特性改良剤。

【請求項2】 請求項1において、上記充電特性改良剤は、Sr(OH)₂, Sc₂O₃, Yb₂O₃, CeO₂, Al₂O₃, Ga₂O₃, TiO₂, ZrO₂, Nb₂O₅, Bi₂O₃, 及びIrO₂のグループから選ばれる1種又は2種以上であることを特徴とする充電特性改良剤。

【請求項3】 請求項1において、上記充電特性改良剤は、Sr(OH)₂, Sc₂O₃, Yb₂O₃, CeO₂, Ga₂O₃, 及びTiO₂のグループから選ばれる1種又は2種以上であることを特徴とする充電特性改良剤。

【請求項4】 ニッケル正極と、負極と、溶質がイオンのに解離することにより上記ニッケル正極と上記負極との間に電気を流す電解液と、上記ニッケル正極及び上記負極の間に設けたセパレータと、これらを収納するケースとからなるアルカリ電池において、上記ニッケル正極、負極、電解液又はセパレータの少なくともいずれかは、請求項1の上記充電特性改良剤を有することを特徴とするアルカリ電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】 本発明は、ニッケル正極を設けたアルカリ電池の充電特性改良剤に関し、特にニッケル正極の充電受入れ性を向上させることができる充電特性改良剤、及び充電特性改良剤を用いたアルカリ電池に関する。

【0002】

【従来技術】 Ni-Cd電池に替わる地球環境に適した高性能電池として、Ni-MH電池の実用化が進められている。これは、正極として、Ni(OH)₂を基本とした活物質を用い、負極には有害なCdを含まない水素吸蔵合金が用いられている。ニッケルの水酸化物はアルカリ水溶液中において、図5に示すような可逆な酸化還元反応を示す。この反応の酸化還元電位は、酸素が発生する電位に近い高い値を示すので、ニッケル水酸化物を用いてアルカリ二次電池の正極を製造することができ

る。

【0003】 この水酸化ニッケルは、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル等のニッケル塩水溶液と水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物とを攪拌させながら中和反応させることにより得られる(特開平2-6340号公報)。このようにして得られたニッケル正極は急速充電、大電流放電が可能であり、その利点を利用して、OA機器用、コードレス機器用、電気自動車用等の電源と

して有望である。

【0004】

【解決しようとする課題】 しかしながら、上記ニッケル正極には過充電時に酸素が発生するという問題があった。即ち、図5に示すごとく、充電時には、ニッケル正極の充電電位が高くなり、水が分解して酸素が発生し得る高い電位と近接する。そのため、過充電時においてニッケル正極上から酸素が発生する。発生した酸素はセパレータや負極を酸化し、電池の内圧を上昇させる。また、電池が高温になると充電電位が上昇し、酸素発生電位とオーバーラップして、充電効率が低下するとともに、酸素が発生して電池の内圧が上昇する。

【0005】 かかる問題を解決するために、特開平5-21064号公報にはニッケル正極活物質にCd, Zn, Co等を固溶させることにより酸素発生反応を抑制すること、特開平6-103973号公報にはニッケル酸化物にY, In, Sb, Ba, Beを含む化合物を添加してニッケル正極を製造することにより酸素発生反応を抑制することが提案されている。しかし、これらの方法では、高温充電時において、酸素発生量を十分に抑えることができず、充電特性の改善はまだ十分ではなかった。

【0006】 また、特開平2-109261号公報には、ニッケル正極の高温での充電受入れ性を改善するために、ニッケル正極活物質にCoを固溶するとともに、この固溶体を高密度化するためにNi, Coの水酸化物を硝酸塩からではなくアンミン錯体から製造することが提案されている。しかし、この方法では、生成した水酸化物の中にアンモニウムイオンが残り、それが自己放電反応を誘発するという問題がある。

【0007】 本発明はかかる従来の問題点に鑑み、ニッケル正極の充電受入れ性を向上させることができる充電特性改良剤、及び優れた充電受入れ性及び電池特性を発揮することができるアルカリ電池を提供しようとするものである。

【0008】

【課題の解決手段】 請求項1の発明は、アルカリ電池の充電特性を向上させるための充電特性改良剤であって、該充電特性改良剤は、Sr, Sc, ランタノイド, Al, Ga, Ti, Zr, Nb, Bi, 及びIrのグループから選ばれる1種又は2種以上の酸化物もしくは水酸化物を有することを特徴とする充電特性改良剤である。

【0009】 上記充電特性改良剤の作用及び効果について説明する。上記充電特性改良剤を、例えばアルカリ電池の正極、負極、セパレータ又は電解液からなる電池系に添加することにより、ニッケル正極の充電受入れ性を向上させることができる。上記充電特性改良剤の作用の詳細を説明できるメカニズムは明らかではないが、充電特性改良剤から、Sr(ストロンチウム)、Sc(スカンジウム)、ランタノイド、Al(アルミニウム)、G

a (ガリウム), Ti (チタン), Zr (ジルコニウム), Nb (ニオブ), Bi (ビスマス) 又は Ir (イリジウム) からなる構成元素が微量溶出して、ニッケル正極の表面に吸着し、酸素の発生を抑制するものと考えられる。

【0010】また、上記構成元素はニッケル正極表面に吸着して、電子伝導性の高い被膜を形成する。そのため、上記充電特性改良剤をアルカリ電池の上記電池系に添加することによって、電池特性を向上させることができる。なお、上記ランタノイドとしては、例えば Ce

(セリウム), Yb (イッテルビウム) などがある。
【0011】次に、請求項2の発明のように、充電特性改良剤は、Sr(OH)₂, Sc₂O₃, Yb₂O₃, CeO₂, Al₂O₃, Ga₂O₃, TiO₂, ZrO₂, Nb₂O₅, Bi₂O₃, 及び IrO₂ のグループから選ばれる1種又は2種以上であることが好ましい。その理由を以下に述べる。

【0012】Sr(OH)₂ を上記電池系に添加すると、ニッケル正極上での酸素発生の過電圧が大きくなる。そのため、ニッケル正極上での酸素発生量を著しく抑制できる。

【0013】Sc₂O₃, Yb₂O₃, CeO₂ 又は IrO₂ を上記電池系に添加すると、ニッケル正極上での酸素発生の過電圧が大きくなり、充電反応の電位と十分に分離され、ニッケル正極上での酸素発生量を著しく抑制できる。特に、CeO₂ については、ニッケル正極での充電反応が促進されるため、充電受入れ性が向上する。

【0014】Al₂O₃, 又は Ga₂O₃ を上記電池系に添加すると、ニッケル正極での充電反応が促進されるため、充電受入れ性が向上する。また、ニッケル正極上での酸素発生の過電圧が大きくなり、充電反応の電位と十分に分離され、ニッケル正極上での酸素発生量を著しく抑制できる。更に、放電反応の電位が貴にシフトするため、放電電圧が高くなる。

【0015】TiO₂, ZrO₂, Nb₂O₅, 又は Bi₂O₃ を上記電池系に添加すると、ニッケル正極上での酸素発生の過電圧が大きくなり、ニッケル正極上での酸素発生量を著しく抑制できる。特に、TiO₂ については、放電反応の電位が貴にシフトするため、放電電圧が高くなる。

【0016】更に、請求項3の発明のように、上記充電特性改良剤は、Sr(OH)₂, Sc₂O₃, Yb₂O₃, CeO₂, Ga₂O₃, 及び TiO₂ のグループから選ばれる1種又は2種以上であることがより好ましい。これらは、充電末期の酸素発生量が少なく、アルカリ電池の充電特性改良剤として優れているからである。

【0017】なお、上記充電特性改良剤は、粉末状、又は表面積が大きい板状若しくは針状であることが好ましい。これにより、充電特性改良剤の中から、Sr, Sc

等の上記構成元素が溶出しやすくなり、酸素の発生を著しく抑制することができる。特に直径0.2~20μmの大きさの微粉であることが好ましい。

【0018】次に、請求項4の発明は、ニッケル正極と、負極と、溶質がイオンのに解離することにより上記ニッケル正極と上記負極との間に電気を流す電解液と、上記ニッケル正極及び上記負極の間に設けたセパレータと、これらを収納するケースとからなるアルカリ電池において、上記ニッケル正極、負極、電解液又はセパレータの少なくともいずれかは、請求項1の上記充電特性改良剤を有することを特徴とするアルカリ電池である。

【0019】この場合、上記アルカリ電池は、充電特性改良剤を、ニッケル正極、負極、セパレータ又は電解液からなる電池系に添加してなる。そのため、ニッケル正極の充電受入れ性及び電池特性に優れている。上記電池系の中、電解液或いはニッケル正極に充電特性改良剤を含有させることが好ましい。これにより、特に充電特性改良剤を有効に作用させることができる。

【0020】上記充電特性改良剤の含有量は、0.5~2.0重量%であることが好ましい。0.5重量%未満の場合には、ニッケル正極の充電受入れ性及び電池特性が低下するおそれがある。一方、2.0重量%を超える場合には、充電特性改良剤が完全に溶解せずに、不均一な混合状態となるおそれがある。

【0021】次に、上記アルカリ電池を製造する方法としては、例えば、ニッケル正極と、負極と、溶質がイオンのに解離することにより上記ニッケル正極と上記負極との間に電気を流す電解液と、上記ニッケル正極及び上記負極の間に設けたセパレータと、これらを収納するケースとからなるアルカリ電池を製造する方法において、上記ニッケル正極、負極、電解液又はセパレータの少なくともいずれかには、請求項1の上記充電特性改良剤を添加することを特徴とするアルカリ電池の製造方法がある。

【0022】上記アルカリ電池の製造方法によれば、上記のごとく優れた特性を有するアルカリ電池を製造できる。上記充電特性改良剤をニッケル正極若しくは負極に添加するに当たっては、ニッケル正極若しくは負極の集電体に塗布するか、またはニッケル正極若しくは負極の表面に塗布する。上記充電特性改良剤をセパレータに添加するに当たっては、含浸法、超音波法等を用いる。

【0023】

【発明の実施の形態】本発明の実施形態例にかかるアルカリ電池は、ニッケル正極と、負極と、溶質がイオンのに解離することによりニッケル正極と負極との間に電気を流す電解液と、ニッケル正極及び負極の間に設けたセパレータとからなる。

【0024】電解液は、5NのKOHと1NのLiOHを含む水溶液に、2重量%の充電特性改良剤を添加したものである。充電特性改良剤は、Sr(OH)₂・8

H₂O (水酸化ストロンチウム), Sc₂O₃ (酸化スカンジウム), CeO₂ (酸化セリウム), Yb₂O₃ (酸化イッテルビウム), Ga₂O₃ (酸化ガリウム), Al₂O₃ (酸化アルミニウム), TiO₂ (酸化チタン), ZrO₂ (酸化ジルコニウム), Nb₂O₅ (酸化ニオブ), Bi₂O₃ (酸化ビスマス), IrO₂ (酸化イリジウム)であり、これらを電解液に添加して製造したアルカリ電池を、順に試料E1～E11とした。

【0025】なお、比較のために、上記充電特性改良剤を添加しない電解液を用いたアルカリ電池をブランク (試料C1) とした。また、上記充電特性改良剤の代わりに、従来正極に固溶させて用いていた亜鉛の酸化物 (ZnO) を同量電解液に添加し、これを用いたアルカリ電池を比較例 (試料C2) とした。

【0026】上記の各種電解液 (40℃) を満たしたセルに、試験極及び対極としての純ニッケル板 (1cm×1cm) を2枚、並びに照合電極とする酸化水銀電極を挿入することにより、電気化学系を形成した。これら電極にポテンショスタットを介してポテンシャルスweepを記録し、試験極を電位幅-0.4V～-0.6Vの範囲で照合電極に対して1秒間に4mVの速度で走査させた。そして、600mVの時の電流値を酸素発生電流値と定めて、8サイクル目の充放電特性の測定結果で比較評価した。なお、上記測定方法は、サイクリックボルタメトリー実験方法に従ったものである。

【0027】アルカリ電池 (試料E1～E11, C1, *

表1

試料	充電特性改良剤	酸素発生電流値 (mA)
C1	無添加 (ブランク)	0.94
C2	ZnO	0.32
E1	Sr(OH) ₂ ・8H ₂ O	0.22
E2	Sc ₂ O ₃	0.29
E3	CeO ₂	0.27
E4	Yb ₂ O ₃	0.29
E5	Ga ₂ O ₃	0.25
E7	TiO ₂	0.18

【0030】

【発明の効果】本発明によれば、ニッケル正極の充電受入れ性を向上させることができる充電特性改良剤、及び優れた充電受入れ性及び電池特性を発揮することができるアルカリ電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施形態例における、アルカリ電池 (試料E1～E4) の電池特性を示す特性図。

*C2) の充放電特性の測定結果を、図1～図4に示した。図1は、試料E1～E4の測定結果を示したものであり、いずれも横軸に試験極に印加した電圧 (V) を、縦軸に充放電時の試験極の電流 (mA) をとって示した。そして、各測定結果の上方に示す曲線 (例えば試料E1の曲線12) がニッケル極の酸化反応 (充電反応) を示し、下方の曲線 (例えば試料E1の曲線13) がニッケル極の還元反応 (放電反応) を示している。また、各測定結果の「+」印 (例えば試料E1の符号11) は試験極の電位、電流の値が0 (零点) であることを示しており、また曲線の右端 (例えば試料E1の符号2) は+0.6Vの電圧を印加した際の酸素発生電流値を示す。そして、符号2で示す値が小さいほど、充電受入れ性が優れていることを表す (例えば、試料E1と試料C1, C2とを比較)。このことは、図2～図4においても同様である。また、試料E1～E7, C1, C2の酸素発生電流値を表1に示した。

【0028】これらの図及び表1より、本発明に係るすべてのアルカリ電池 (試料E1～E11) は、比較例 (試料C2) よりも、優れた電池特性が認められる。特に、表1に示す試料E1～E7は、比較例 (試料C2) に比べて、試験極の電位が0.6Vの時の酸素発生電流値が小さく、ニッケル正極の充電特性改良剤として優れていることが分かる。

【0029】

【表1】

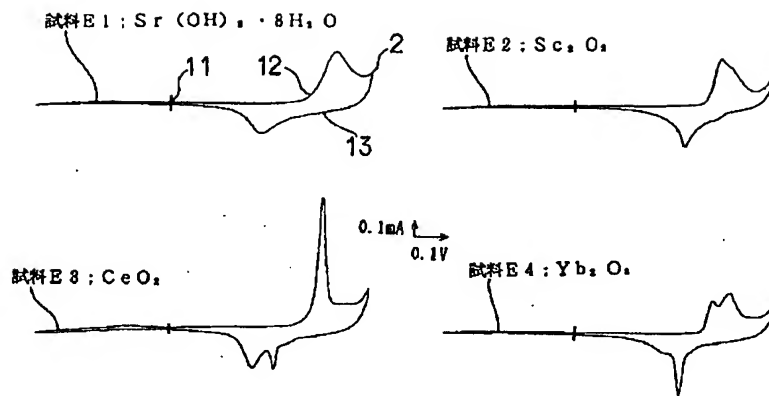
【図2】実施形態例における、アルカリ電池 (試料E5～E7) の電池特性を示す特性図。

【図3】実施形態例における、アルカリ電池 (試料E8～E10) の電池特性を示す特性図。

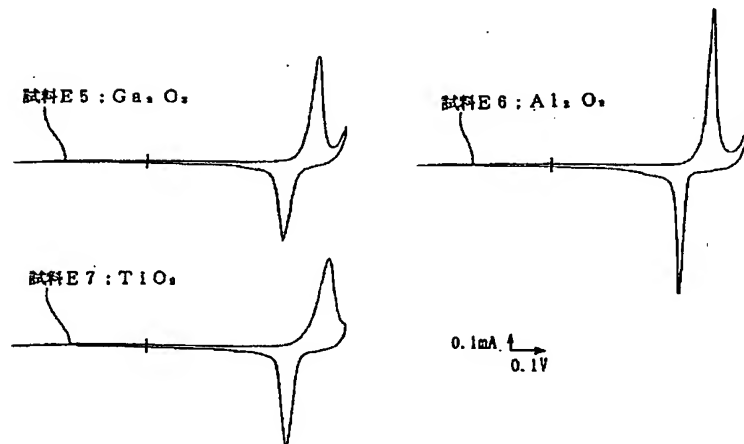
【図4】実施形態例における、アルカリ電池 (試料E11, C1, C2) の電池特性を示す特性図。

【図5】アルカリ電池の酸化還元反応を示す説明図。

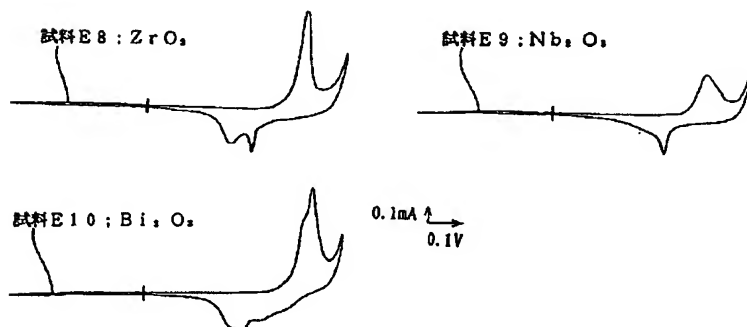
【図1】



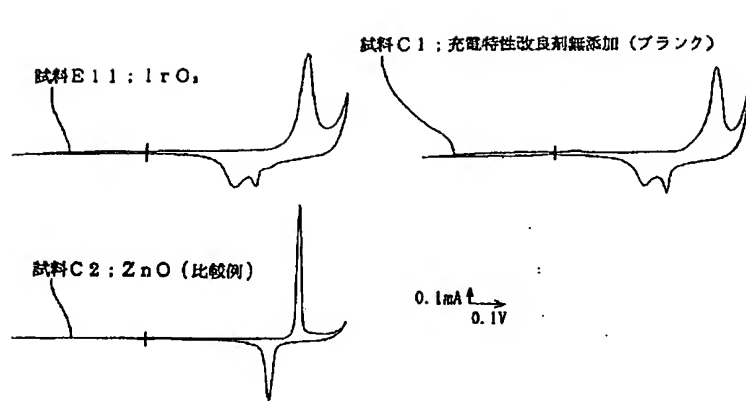
【図2】



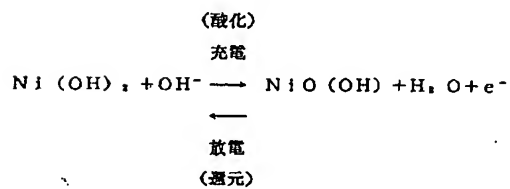
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 砥綿 真一

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 阿部 勝司

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内